



(51) Internationale Patentklassifikation 5 :

C14C 9/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 93/17130

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

2. September 1993 (02.09.93)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00354

(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Februar 1993 (15.02.93)

(30) Prioritätsdaten:
P 42 05 839.2 26. Februar 1992 (26.02.92) DE(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten ausser US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BIRKHOFER, Hermann [DE/DE]; Berner Weg 26, D-6700 Ludwigshafen (DE). DANISCH, Peter [DE/DE]; An der Mittagsweide 123, D-6700 Ludwigshafen (DE). DENZINGER, Walter [DE/DE]; Wormser Landstrasse 65, D-6720 Speyer (DE). HARTMANN, Heinrich [DE/DE]; Weinheimer Strasse 46, D-6703 Limburgerhof (DE). GREIF, Norbert [DE/DE]; Im Woogtal 3, D-6719 Bobenheim (DE). OPPENLAENDER, Knut [DE/DE]; Otto-Dill-Strasse 23, D-6700 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE).

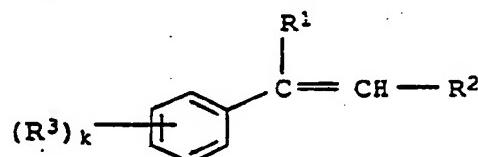
(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Titel: USE OF REACTION PRODUCTS OF HOMO- OR COPOLYMERISATES BASED ON MONOETHYLENICALLY UNSATURATED DICARBOXYLIC ACID ANHYDRIDES WITH AMINES OR ALCOHOLS FOR STUFFING AND FULLING LEATHERS AND FUR PELTS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON UMSETZUNGSPRODUKTEN VON HOMO- ODER COPOLYMERISATEN AUF BASIS MONOETHYLENISCH UNGESÄTTIGTER DICARBONSÄUREANHYDRIDE MIT AMINEN ODER ALKOHOLEN ZUM FETTEN UND FÜLLEN VON LEDER UND PELZFELLEN



(I)

(57) Abstract

Use of homo-or copolymerisates based on monoethylenically unsaturated dicarboxylic acid anhydrides which can be obtained through the radically initiated polymerisation of a) 30 - 100 mol.% of one or more monoethylenically unsaturated dicarboxylic acid anhydrides with 4-10 C atoms; b) 0 - 70 mol.% of one or more vinyl aromatics of general formula (I) wherein R¹, R² and R³ represent hydrogen, methyl or ethyl and k has a value of 1 or 2; c) 0 - 70 mol.% of one or more vinyl esters of C₁-C₈ carboxylic acids; d) 0 - 50 mol.% of one or more C₂-C₆ olefines; and e) 0 - 30 mol.% of one or more monoethylenically unsaturated C₃-C₅ carboxylic acids; B) amines or alcohols or mixtures of such amines and alcohols for stuffing and fulling leathers and fur pelts.

(57) Zusammenfassung

Verwendung von Umsetzungsprodukten von A) Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von a) 30 bis 100 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen, b) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten der allgemeinen Formel (I), in der R¹, R² und R³ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet, c) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C₁- bis C₈-Carbonsäuren, d) 0 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C₂- bis C₆-Olefine und e) 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter C₃- bis C₅-Carbonsäuren, B) Aminen oder Alkoholen oder Mischungen aus Aminen und Alkoholen zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellern.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BC	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CC	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LT	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Mongo	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Verwendung von Umsetzungsprodukten von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit Aminen oder Alkoholen zum Fetten und Füllen von Leder und
5 Pelzfellen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Umsetzungsprodukten von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit bestimmten Aminen und Alkoholen zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen. Außerdem betrifft die Erfindung Lederbehandlungsmittel, die diese Umsetzungsprodukte enthalten.

15 Zur Steuerung der mechanischen Eigenschaften von Leder wie Weichheit, Biegsamkeit oder Geschmeidigkeit werden wäßrige Fett emulsionen (Licker) verwendet, die im allgemeinen auf petrochemisch erzeugten oder auf natürlichen Ölen und Fetten basieren. Diese 20 werden in der Regel durch Teilsulfierung oder mit Hilfe von Emulgatoren wasseremulgierbar gemacht. Unvollständige Flottenauszehrungen, relativ leichte Extraktion durch Lösungsmittel oder Wasser, Auftreten von Migrationsphänomenen und unbefriedigende Echtheitsprofile stellen sich als Nachteile dieser Klasse von 25 Fettungsmitteln heraus.

Polymere Produkte beispielsweise auf Basis von ungesättigten Dicarbonsäurederivaten und langkettigen Olefinen mit fettenden Eigenschaften für Leder und Pelzfelle sind bekannt und finden als 30 Hydrophobiermittel für Leder und Pelzfelle Anwendung.

So werden in der EP-A 412 389 Copolymerisate aus C₈- bis C₄₀-Monoolefinen und ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden beschrieben, die im Anschluß an ihre Herstellung durch 35 Solvolyse der Anhydridgruppen beispielsweise mit Basen wie Aminen oder partielle Veresterung der Anhydridgruppen mit Alkoholen und zumindest partielle Neutralisation der entstandenen Carboxylgruppen mit Basen in wäßrigem Medium zu wäßrigen Lösungen oder Dispersions umgewandelt werden, welche als Hydrophobiermittel für 40 Leder und Pelzfelle empfohlen werden.

Derartige polymere Lederfettungsmittel zeigen zwar einen gewissen fettenden Effekt, der aber insbesondere für weiche Ledersorten noch nicht ganz befriedigend ist. In diesen Fällen muß ein zu 45 sätzliches Fettungsmittel auf Basis eines nativen oder synthetischen

2

schen Lickers eingesetzt werden, welches sich in der Wirkung mit dem polymeren Fettungsmittel ergänzt.

Der Erfundung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes 5 Mittel zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellern bereitzustellen, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweist.

Demgemäß wurde die Verwendung von Umsetzungsprodukten von

10

A) Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

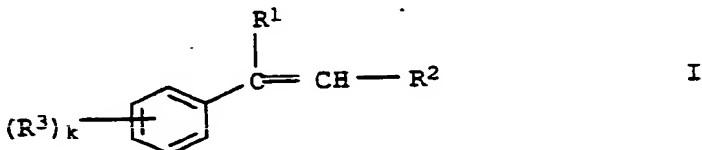
15

(a) 30 bis 100 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen,

20

(b) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten der allgemeinen Formel I

25



in der R¹, R² und R³ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet,

30

(c) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C₁- bis C₈-Carbonsäuren,

(d) 0 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C₂- bis C₆-Olefine und

35

(e) 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter C₃- bis C₅-Carbonsäuren,

40

wobei der Monomerenmischung aus (a) bis (e) noch bis zu 10 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer zugesetzt werden können, mit

45

B) Aminen der allgemeinen Formel R⁴R⁵NH, in der R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl und R⁵ C₆- bis C₃₀-Alkyl, C₆- bis C₃₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bezeichnet, oder Alkoholen der allgemeinen Formel R⁶-O-(C_mH_{2m}O)_p-(C_nH_{2n}O)_q-H, in der R⁶ C₁- bis C₃₀-Alkyl, C₂- bis C₃₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cy-

3

cloalkyl oder für den Fall $p+q > 0$ für Wasserstoff steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 0 bis 50 bezeichnen, oder Mischungen aus derartigen Aminen und Alkoholen

5

zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen gefunden.

Als monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen (a) eignen sich vor allem Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Mesaconsäureanhydrid, Methylenmalonsäureanhydrid sowie Mischungen hieraus. Besonders bevorzugt wird Maleinsäureanhydrid.

In der allgemeinen Formel I für die Vinylaromaten (b) steht der Rest R¹ vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl, die Reste R² und R³ bezeichnen vorzugsweise Wasserstoff und k bedeutet vorzugsweise 1. Steht R³ im Fall k = 1 für Methyl oder Ethyl, liegt eine ortho-, meta- oder vorzugsweise para-Substitution am Phenylkern vor. Steht R³ im Fall k = 2 für Methyl oder Ethyl, ist das Substitutionsmuster am Phenylkern vorzugsweise 2,4.

Als Vinylaromaten (b) eignen sich insbesondere Styrol oder α-Methylstyrol oder eine Mischung hieraus.

25 Als Vinylester (c) kommen vor allem Vinylester von C₁- bis C₄-Carbonsäuren in Betracht, z.B. Vinylformiat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat oder insbesondere Vinylacetat. Auch Mischungen solcher Vinylester können eingesetzt werden.

30 Als C₂- bis C₆-Olefine (d) eignen sich vor allem geradkettige oder verzweigte Monoolefine, insbesondere α-Olefine, z.B. Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobuten, 1-Penten oder 1-Hexen, weiterhin auch 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen oder 3-Hexen. Besonders bevorzugt wird Isobuten. Daneben können aber auch noch konjugierte Diene 35 wie Butadien oder Isopren verwendet werden. Auch Mischungen der genannten Olefine können eingesetzt werden.

Als monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren (e) kommen vor allem C₃- bis C₄-Carbonsäuren in Betracht, z.B. Crotonsäure oder 40 insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure.

Verwendung finden Homopolymerisate A aus einem Monomer (a), Copolymerisate A aus zwei oder mehreren Monomeren (a) und Copolymerisate A aus den Monomeren (a) bis (e), wobei das Copolymerisat jedoch mindestens 30 mol-% an monoethylenisch ungesättigtem Dicarbonsäureanhydrid (a) enthalten muß. So kann beispielsweise ein Copolymerisat aus 60 mol-% Styrol, 30 mol-% Maleinsäureanhydrid

4

und 10 mol-% Acrylsäure oder ein anderes Copolymerisat aus 50 mol-% Maleinsäureanhydrid, 25 mol-% Styrol und 25 mol-% Vinylacetat eingesetzt werden.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente A bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte ein Homopolymerisat aus einem monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid mit 4 bis 10 C-Atomen (a) eingesetzt.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente A bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte ein Copolymerisat aus

(a) 30 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Dicarbon-
15 säureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und

(b) 1 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten I
eingesetzt.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente A bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte ein Copolymerisat aus

25 (a) 30 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Dicarbon-
säureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und

(c) 1 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C₁- bis C₈-Carbonsäuren

30 eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente A bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte ein Copolymerisat aus

(a) 50 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Dicarbon-
säureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und

40 (d) 1 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C₂- bis C₆-Olefine
eingesetzt.

Zur weiteren Modifizierung der Eigenschaften der Polymerisate A
45 können noch geringe Mengen weiterer mit den Monomeren (a) bis (e)
copolymerisierbare Monomerer, insbesondere monoethylenisch und
mehrfach ethylenisch ungesättigter Verbindungen zum Einsatz ge-

langen. Dies sind beispielsweise Hydroxyalkylester mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylrest und die entsprechenden Nitrile der bisher schon genannten Mono- und Dicarbonsäuren, N-Vinylamide wie z.B. N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-succinimid, N-Vinylphthalimid, N-Vinyloxazolon, N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol sowie Alkylvinylether mit 1 bis 18 C-Atomen im Alkylrest, z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether oder Stearylvinylether, und C₈- bis C₃₀-Olefine, insbesondere C₁₀- bis C₂₀- α -Olefine, z.B. 1-Dodecen, 1-Hexadecen oder 1-Octadecen. Weiter sind geeignet Methylenbisacrylamid, Ester von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure mit mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Glycoldiacrylat, Glycerintriacylat, Glycoldimethacrylat, Glycerintrimethacrylat, sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Polyole wie Pentaerythrit und Glucose. Außerdem sind geeignet Divinylbenzol, Divinyl-dioxan, Pentaerythrittriallylether und Pentaallylsucrose sowie Glycoldiacrylate von Polyethylenglykolen mit Molgewichten bis zu 3000. Diese zur Modifizierung der Polymerivate A einsetzbaren Monomeren werden der Monomerenzusammensetzung aus (a) bis (e) in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, zugesetzt.

Die Polymerivate A können nach hierfür üblichen Methoden der radikalischen Polymerisation hergestellt werden. Dabei können insbesondere die Techniken der Suspensions-, Lösungs- und Massopolymerisation angewandt werden. Als Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel für die Polymerisation können beispielsweise organische Lösungsmittel wie Toluol, Xylool, Ethylbenzol, Isopropylbenzol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Cyclohexan, Petrolether oder Ligroin eingesetzt werden. Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck. Als radikalische Initiatorsysteme eignen sich alle, die unter den gewünschten Polymerisationsbedingungen Radikale bilden, beispielsweise Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat oder tert.-Butylperethylhexanoat. Es können, besonders bei der Suspensionspolymerisation, Schutzkolloide wie Polyethylvinylether zugesetzt werden.

Die K-Werte der Polymerivate A liegen in der Regel zwischen 6 und 200, insbesondere zwischen 8 und 100. Die K-Werte der Copolymerivate wurden nach Fikentscher an 1 gew.-%igen Lösungen in Cyclohexanon und die K-Werte der Homopolymerivate (a) in Dimethylformamid als Lösungsmittel bei 25°C bestimmt.

Die Polymerivate A können nach der Polymerisation in fester Form isoliert und gewünschtenfalls getrocknet und danach mit der Komponente B umgesetzt werden. Die Polymerivate A können aber auch direkt in Lösung mit der Komponente B umgesetzt werden.

6

Als zur Umsetzung mit den Polymerisaten A geeignete Alkohole der Komponente B sind in erster Linie primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole mit 1 bis 30 C-Atomen zu nennen. Man kann sowohl gesättigte aliphatische Alkohole als auch ungesättigte Alkohole, wie beispielsweise Oleylalkohol, einsetzen. Vorzugsweise werden primäre oder sekundäre Alkohole verwendet, z.B. Amylalkohol, n-Hexanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol, n-Nonanol, iso-Nonanol, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tridecanol, iso-Tridecanol, Cyclohexanol, natürlich vorkommende Fettalkohole wie Talgfettalkohol oder Stearylalkohol sowie die technisch durch Oxosynthese leicht zugänglichen Alkohole bzw. Alkoholgemische mit 9 bis 19 C-Atomen wie z.B. C_{9/10}-Oxoalkohol, C_{13/15}-Oxoalkohol, sowie Ziegleralkohole mit 12 bis 24 C-Atomen, z.B. C_{12/14}- oder C_{16/18}-Schnitte.

Die Alkohole der Komponente B können auch oxalkyliert vorliegen, d.h. mit einem C₂- bis C₄-Alkylenoxid wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid umgesetzt worden sein. Hierbei können im Molekül ein oder zwei verschiedene Alkylenoxid-Blöcke vorhanden sein. Als Alkylen-Baustein für einen derartigen Block kann auch Tetramethylen als Polytetrahydrofuran-Struktur vorliegen.

Weiterhin in Betracht kommen als Alkohole der Komponente B Etheralkohole und Polyetherdiol-e wie Ethylenglykolmonobutylether, Di- und Triethylenglykolmonobutylether, Polytetrahydrofuran sowie Polyethylenglykole und Polypropylenglykole.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente B bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte Alkohole, bei denen der Rest R⁶ für C₁- bis C₂₂-Alkyl oder C₁₀- bis C₂₂-Alkenyl steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 0 bis 35 bezeichnen, eingesetzt.

Als zur Umsetzung mit den Polymerisaten A geeignete primäre oder sekundäre Amine der Komponente B sind beispielsweise n-Hexylamin, Cyclohexylamin, Methylcyclohexylamin, 2-Ethylhexylamin, n-Octylamin, n-Tridecylamin, Isotridecylamin, Talgfettamin, Stearylamin, Oleylamin, Di-n-Hexylamin, Dicyclohexylamin, Di-(methylcyclohexyl)amin, Di-(2-ethylhexyl)-amin, Di-(n-octyl)amin, Di-(isotridecyl)amin, Di-Talgfettamin, Di-stearylamin, Dioleylamin, Diethanolamin, Di-n-propanolamin oder Di-iso-propanolamin zu nennen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente B bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte Amine, bei denen der Rest R⁴ Wasserstoff und der Rest R⁵,

$C_{10}-$ bis C_{22} -Alkyl oder $C_{10}-$ bis C_{22} -Alkenyl bezeichnet, eingesetzt.

Der Umsetzung der Polymerisate A mit den Aminen oder Alkoholen B erfolgt nach bekannten Methoden. Hierbei werden in der Regel Carbonsäureester- bzw. Carbonsäureamid-Funktionen in die Polymerisate A eingebaut. Amine werden zweckmäßigerweise mit den Polymerisaten A in Substanz oder in inerten organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylool, Cyclohexan, Petrolether oder Ligroin, welche üblicherweise von der Herstellung der Polymerisate A selbst herühren, unter Normaldruck oder erhöhtem Druck bei ca. 60 bis 130°C umgesetzt. Die Umsetzung der Alkohole mit den Polymerisaten A erfolgt zweckmäßigerweise ebenfalls in Substanz oder bevorzugt in inerten organischen Lösungsmitteln, wie sie oben genannt sind, in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure unter Normaldruck oder erhöhtem Druck bei ca. 100 bis 150°C.

Das Verhältnis der Komponenten A und B bei der Umsetzung wird üblicherweise so gewählt, daß pro Mol des Monomeren a) im Polymerisat A 0,2 bis 1,0 mol Amin oder Alkohol B oder einer Mischung hieraus eingesetzt wird.

Nach erfolgter Umsetzung der Komponenten A und B wird in der Regel eventuell vorhandenes organisches Lösungsmittel entfernt, vorzugsweise durch Destillation, und das Produkt üblicherweise in einer wäßrigen Lösung einer Base, vorzugsweise eines Alkalimetallhydroxids wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Ammoniak, dispergiert, um die restlichen Anhydrid-Funktionen der teilveresterten oder teilamidierten Polymerisate teilweise oder vollständig zu hydrolysieren und teilweise oder vollständig zu neutralisieren.

Die so erhältlichen Polymerisatdispersionen eignen sich zur Behandlung von allen üblichen gegerbten Häuten. Die gegerbten Häute werden üblicherweise vor der Behandlung entsäuert. Sie können bereits vor der Behandlung gefärbt worden sein. Eine Färbung kann jedoch auch erst nach der erfindungsgemäß erfolgenden Fettung vorgenommen werden.

Die gegerbten Häute werden mit den wäßrigen Dispersionen zweckmäßig in wäßriger Flotte bei pH-Werten von 4 bis 10, vorzugsweise von 5 bis 8, und Temperaturen von 20 bis 60°C, vorzugsweise 30 bis 50°C, während eines Zeitraumes von 0,1 bis 5 Stunden, insbesondere 0,5 bis 2 Stunden, behandelt. Diese Behandlung erfolgt beispielsweise durch Walken in einem Faß. Die benötigte Menge an Umsetzungsprodukt aus A und B beträgt, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder das Naßgewicht der Pelzfelle, 0,1 bis

8

30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%. Die Flottenlänge, d.h. das prozentuale Gewichtsverhältnis der Behandlungsflotte zur Ware, bezogen auf das Falzgewicht des Leders bzw. das Naßgewicht der Pelzfelle, beträgt überlicherweise 10 bis 1000 %, vorzugsweise 30 bis 150 %, bei Pelzfellern 50 bis 500 %. Die eingesetzten Dispersionen der Umsetzungsprodukte aus A und B weisen in der Regel keine zusätzlichen Emulgatoren auf.

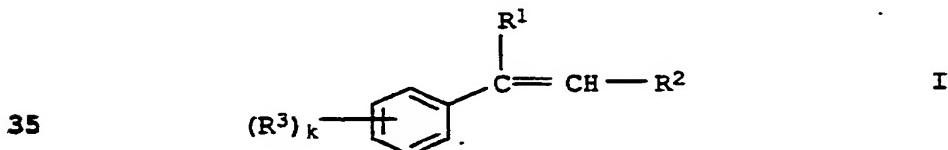
Nach der Behandlung mit der beschriebenen wäßrigen Flotte wird 10 der pH-Wert der Behandlungsflotte durch Zusatz von Säuren, vorzugsweise von organischen Säuren wie Ameisensäure, auf einen pH-Wert von 3 bis 5, vorzugsweise 3,5 bis 4, eingestellt.

Bei der Mitverwendung von üblichen Nachgerbstoffen beim Veredelungsprozeß des Leders und der Pelzfelle kann die Behandlung mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Umsetzungsprodukten aus A und B vor oder nach dem Nachgerbschritt erfolgen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Lederbehandlungsmittel, welche Umsetzungsprodukte von

A) Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

- 25 (a) 30 bis 100 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen,
- (b) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten der allgemeinen Formel I



in der R¹, R² und R³ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet,

- 40 (c) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C₁- bis C₈-Carbonsäuren,
- (d) 0 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C₂- bis C₆-Olefine und
- 45

(e) 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter C₃- bis C₅-Carbonsäuren,

5 wobei der Monomerenmischung aus (a) bis (e) noch bis zu 10 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer zugesetzt werden können, mit

B) Aminen der allgemeinen Formel R⁴R⁵NH, in der R⁴ Wasserstoff, 10 C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl und R⁵ C₆- bis C₃₀-Alkyl, C₆- bis C₃₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bezeichnet, oder Alkoholen der allgemeinen Formel R⁶-O-(C_mH_{2m}O)_p-(C_nH_{2n}O)_q-H, in der R⁶ für C₁- bis C₃₀-Alkyl, C₂- bis C₃₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder für den Fall p+q > 0 für Wasserstoff 15 steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 0 bis 50 bezeichnen, oder Mischungen aus derartigen Aminen und Alkoholen

enthalten.

20 Mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Umsetzungsprodukten ist es möglich, sehr weiche Leder ohne Zusatz herkömmlicher Licker herzustellen. Dieser Vorteil spiegelt sich in einfachen und kurzen Applikationsrezepturen wider.

25 Neben einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Reißfestigkeit bewirken diese polymeren Fettungsmittel eine deutliche Steigerung im Echtheitsprofil des Leders. So werden die Lichtechtheit und Wärmevergilbungsresistenz solcher Leder sehr positiv beeinflußt. Neben der praktisch quantitativen Flottenauszehrung bewirkt die gute Fixierung im Leder eine große Resistenz gegenüber der Extrahierbarkeit mit Lösungsmittel oder Wasser. Dies führt zu sogenannten waschbaren Ledern, d.h. Ledern, die nach dem Waschen ihre Eigenschaften wie Weichheit, Festigkeit und Geschmeidigkeit nicht verlieren, im Gegensatz zu Ledern, die mit konventionellen Lickern gefettet wurden.

40 Durch geeignete Auswahl unter den speziellen Alkoholen und Aminen der Komponente B in den erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukten lassen sich die hydrophoben Eigenschaften dieser polymeren Fettungsmittel so variieren, daß dem Leder auch eine gewisse Wasserbeständigkeit verliehen werden kann.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte besteht darin, daß aus ihnen hergestellte Dispersionen bei der Applikation auf Leder oder Pelzfellern keine zusätzlichen Emulgatoren benötigen. Leder und Pelze, die mit emulgatorhaltigen

10

Produkten behandelt worden sind, müssen in vielen Fällen nach der Behandlung mit diesen Mitteln aufwendigen Prozessen, wie z.B. Nachbehandlung mit mehrwertigen Metallsalzen, unterworfen werden, um die Emulgatoren im Leder oder in den Pelzfellen unwirksam zu machen.

Beispiele

Die Prozentangaben in den Beispielen beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Die Molmassen der Copolymerisate wurden durch Gelpermationschromatographie bestimmt, wobei als Elutionsmittel Tetrahydrofuran und zur Eichung eng verteilte Fraktionen von Polystyrol eingesetzt wurden. Die K-Werte nach Fikentscher der Copolymerisate und der Hilfsstoffe wurden an 1 gew.-%igen Lösungen in Cyclohexanon bei 25°C bestimmt, bei den Homopolymerisaten der Monomeren (a) wurde Dimethylformamid anstelle von Cyclohexanon als Lösungsmittel eingesetzt.

Herstellung der Polymerisate A

20

Beispiel 1

In einem beheizbaren Reaktor, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Zulaufvorrichtungen, Stickstoffeinlaß und -auslaß versehen war, wurden 1600 g technisches Xylol, 392 g (4,0 mol) Maleinsäureanhydrid und 7 g Polyethylvinylether mit einem K-Wert von 50 bis zum Sieden erhitzt und innerhalb von 2 Stunden wurden 344 g (4,0 mol) Vinylacetat und eine Lösung von 4 g Di-tert.-butylperoxid in 200 g technischem Xylol unter Siedebedingungen gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde unter Rückfluß gerührt, abgekühlt und das als feine Suspension vorliegende Polymerisat abfiltriert und der Filterkuchen bei 80°C im Vakuum getrocknet. Der K-Wert des in Form eines weißen Pulvers vorliegenden Copolymerisats betrug 15,9, die Molmasse lag bei 7000.

35

Beispiel 2

In einem Reaktor wie in Beispiel 1 wurden 1960 g o-Xylol, 441 g (4,5 mol) Maleinsäureanhydrid und 45 g Polyethylvinylether mit einem K-Wert von 50 zum Sieden erhitzt und innerhalb von 3 Stunden wurden 468 g (4,5 mol) Styrol und eine Lösung von 18,2 g tert.-Butylperbenzoat in 162 g o-Xylol gleichmäßig unter Sieden zudosiert. Anschließend wurde noch 2 Stunden nacherhitzt und dann abgekühlt. Der K-Wert des erhaltenen Polymerisats betrug 14,6, die Molmasse lag bei 5000. Die hellbraune, feine Suspension mit

11

einem Polymerisatgehalt von 29,5 % konnte direkt zu einem Lederfettungsmittel weiterverarbeitet werden.

Beispiel 3

5

Die Herstellung erfolgt analog zu Beispiel 2, nur wurden hier 264,6 g (2,7 mol) Maleinsäureanhydrid und 655,2 g (6,3 mol) Styrol eingesetzt. Der K-Wert des erhaltenen Polymerisats betrug 16,0, die Molmasse lag bei 9000. Die feine, hellbraune Polymerisatsuspension konnte direkt weiter zu einem Lederfettungsmittel weiterverarbeitet werden.

Beispiel 4

15 In einem Reaktor wie in Beispiel 1 wurden 1750 g Maleinsäureanhydrid und 1165 g o-Xylol bis zum Sieden erhitzt und innerhalb von 5 Stunden wurde unter Sieden eine Lösung von 262 g tert.-Butylperethylhexanoat in 190 g o-Xylol gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde nacherhitzt und dann das o-Xylol über der Schmelze abdekantiert, die Schmelze auf ein Aluminiumblech aufgebracht und abgekühlt. Das Harz wurde zerkleinert und das restliche Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Polymerisat besaß einen K-Wert von 10, die Molmasse lag bei 1000.

25 Beispiel 5

In einem Druckreaktor mit Aufbauten wie in Beispiel 1 beschrieben wurden 1210 g o-Xylol, 636 g (6,5 mol) Maleinsäureanhydrid und 6 g Polyethylvinylether mit einem K-Wert von 50 vorgelegt. Der Reaktor wurde dicht verschlossen, dreimal mit je 3 bar Stickstoff abgepreßt und wieder entspannt, evakuiert und auf 120°C erhitzt. Danach wurden innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig 364 g (6,5 mol) Isobuten und eine Lösung von 30 g tert.-Butylperethylhexanoat in 250 g o-Xylol bei 120°C zudosiert. Anschließend wurde noch 2 Stunden bei 120°C nacherhitzt. Dann wurde der aufgebaute Druck von 3 bar entspannt und der Reaktor abgekühlt. Die viskose, feinkörnige Suspension des Copolymerisats wurde im Vakuum bei 80°C vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Copolymerisat war ein feines Pulver mit einem K-Wert von 25, seine Molmasse lag bei 8000.

40

Herstellung der Dispersionen der Umsetzungsprodukte aus A und B

Die Herstellung der Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten A und Aminen B erfolgte durch Zugabe der in der Tabelle angegebenen Amine zu den in der Tabelle angegebenen Polymerisaten in Xylol bei 120 bis 130°C in dem in der Tabelle angegebenen Molverhältnis Amin:Maleinsäureanhydrid (MSA) im Polymerisat. Nach Abdestillie-

12

ren des Xylols nach erfolgter Umsetzung wurde das Produkt mit einem-Ultraturax-Rührer in wäßriger Natronlauge in dem in der Tabelle angegebenen Molverhältnis NaOH:MSA im Polymerisat dispergiert, so daß eine 20 bis 25%ige Dispersion mit einem pH-Wert von 5 7 bis 8 resultierte.

Die Herstellung der Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten A und Alkoholen B erfolgte durch Reaktion der in der Tabelle angegebenen Alkohole mit den in der Tabelle angegebenen Polymerisaten in 10 Xylol bei 120 bis 130°C in Gegenwart katalytischer Mengen p-Toluolsulfinsäure während 3 bis 5 Stunden in dem in der Tabelle angegebenen Molverhältnis Alkohol:MSA im Polymerisat. Nach Abdestillieren des Xylols nach erfolgter Umsetzung wurde das Produkt mit einem Ultaturax-Rührer in wäßriger Natronlauge in dem in der Tabelle angegebenen Molverhältnis NaOH:MSA im Polymerisat dispergiert, so daß eine 20 bis 25%ige Dispersion mit einem pH-Wert von 15 7 bis 8 resultierte.

Tabelle

20

Dispersionen der Umsetzungsprodukte aus A und B

	Beisp. Nr.	Poly- meri- sat A aus Bsp.Nr.	Polymeri- sat-Zu- sammen- setzung (mol-%)	Amin/Alkohol B (mol pro Mol MSA)	NaOH (mol pro Mol MSA)
25	6	1	MSA/Vinylacetat 50/50	Talgfettalkohol 0,75	0,75
30	7	2	MSA/Styrol 50/50	C _{13/15} -Oxoalkohol 0,25	0,8
35	8	3	MSA/Styrol 30/70	C _{12/14} -Oxoalkohol 0,3	0,5
40	9	4	MSA 100	Talgfettamin 0,5	0,75
45	10	4	MSA 100	Tridecylamin 0,25	0,8
	11	5-	MSA/Iso- buten 50/50	C _{13/15} -Oxoalkohol 0,25	0,5
	12	5	MSA/Iso- buten 50/50	2-Ethylhexanol 0,5	0,5

13

	Beisp. Nr.	Poly- meri- sat A aus Bsp.Nr.	Polymeri- sat-Zu- sammen- setzung (mol-%)	Amin/Alkohol B (mol pro Mol MSA)	NaOH (mol pro Mol MSA)
5	13	1	MSA/Vinylacetat 50/50	Oleylalkohol 0,4	0,5
	14	4	MSA 100	$\text{CH}_3-\text{O}-(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{10}\text{H}$ 1,0	0,5
10	15	4	MSA 100	$\text{CH}_3-\text{O}-(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{15}\text{H}$ 0,5	0,5
	16	4	MSA 100	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{34}\text{H}$ 1,0	0,5
15	17	1	MSA/Vinylacetat 50/50	$\text{CH}_3-\text{O}-(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{9,3}\text{H}$ 1,0	0,5
	18	2	MSA/Styrol 50/50	$\text{CH}_3-\text{O}-(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_5\text{H}$ 1,0	0,5
20	19	5	MSA/Isobuten 50/50	$\text{CH}_3-\text{O}-(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{10}\text{H}$ 1,0	0,5
	20	2	MSA/Styrol 50/50	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{22}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{13}\text{H}$ 0,5	0,5
25					

Anmerkung:

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ in Beispiel 14, 15, 17, 18 und 19 bezeichnet Oxybutylen, erhalten durch Umsetzung von Methanol mit Butylenoxid

30 Anwendungsbeispiele

Beispiel 21

Chromgegerbtes Rindleder mit einer Falzstärke von 1,8 mm, das auf 35 einen pH-Wert von 5,0 entsäuert worden war, wurde mit 15 % des Produktes aus Beispiel 6, bezogen auf das Falzgewicht, 2 Stunden bei 40°C im Gerbfaß gewalkt. Die Gesamtflottenlänge betrug 150 %. Das Leder wurde anschließend mit 1 % eines üblichen anionischen Anilinfarbstoffes gefärbt. Danach wurde es mit Ameisensäure auf 40 einen pH-Wert von 3,8 eingestellt. Es wurde abschließend gewaschen, mechanisch ausgereckt und getrocknet. Das erhaltene Leder war sehr weich, geschmeidig, gut gefüllt und gleichmäßig gefärbt.

14

Beispiel 22

Chromgegerbtes Rindleder mit einer Falzstärke von 1,8 mm, das auf einen pH-Wert von 5,0 entsäuert und mit 0,7 % eines üblichen anionischen Anilinfarbstoffes gefärbt worden war, wurde mit 20 % des Produktes aus Beispiel 7, bezogen auf das Falzgewicht, 1,5 Stunden bei 40°C im Gerbfaß gewalkt. Im Anschluß an diese Behandlung wurde das Leder mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,6 gebracht und wie üblich fertiggestellt. Das so erhaltene Leder war sehr weich und griffig.

Beispiel 23

Chromgegerbtes Rindleder mit einer Falzstärke von 1,8 mm, das auf einen pH-Wert von 5,0 entsäuert und mit 0,7 % eines üblichen anionischen Anilinfarbstoffes gefärbt worden war, wurde mit 15 % des Produktes aus Beispiel 8, bezogen auf das Falzgewicht, 30 Minuten bei 40°C im Gerbfaß gewalkt und anschließend mit 3 % eines üblichen synthetischen Gerbstoffes eine Stunde weiterbehandelt. Dann wurde das Leder mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,6 gebracht und wie üblich fertiggestellt. Das so erhaltene Leder fühlte sich angenehm weich und griffig an.

Beispiel 24

Das Produkt aus Beispiel 9 wurde analog zu der im Beispiel 21 angegebenen Arbeitsweise eingesetzt. Das so erhaltene Leder zeigte weiche und runde Griff-eigenschaften.

30 Beispiel 25

Das Produkt aus Beispiel 10 wurde analog zu der im Beispiel 23 angegebenen Arbeitsweise eingesetzt. Das so erhaltene Leder zeichnete sich durch einen runden, weichen Griff aus.

35**Beispiele 26 bis 28**

Die Produkte aus den Beispielen 11 bis 13 wurden analog zu der im Beispiel 22 angegebenen Arbeitsweise eingesetzt. Die Ergebnisse waren ähnlich vorteilhaft wie bei den vorigen Beispielen.

Beispiele 29 bis 33

Die Produkte aus den Beispielen 14 bis 18 wurden analog zu der im Beispiel 21 angegebenen Arbeitsweise eingesetzt. Die Ergebnisse waren ähnlich vorteilhaft wie bei den vorigen Beispielen.

15

Beispiele 34 und 35

Die Produkte aus den Beispielen 19 und 20 wurden analog zu der in Beispiel 23 angegebenen Arbeitsweise eingesetzt. Die Ergebnisse
5 waren ähnlich vorteilhaft wie bei den vorigen Beispielen.

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von Umsetzungsprodukten von

5

A) Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

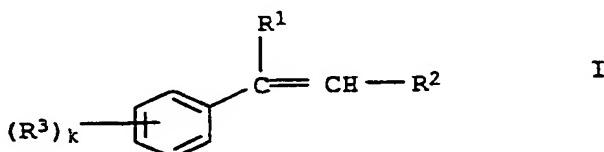
10

(a) 30 bis 100 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen,

15

(b) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten der allgemeinen Formel I

20



in der R¹, R² und R³ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet.

25

(c) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C₁- bis C₈-Carbonsäuren,

30

(d) 0 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C₂- bis C₆-Olefine und

(e) 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter C₃- bis C₅-Carbonsäuren,

35

wobei der Monomerenmischung aus (a) bis (e) noch bis zu 10 Gew.-% weiterer copolymerisbarer Monomerer zugesetzt werden können, mit

40

B) Aminen der allgemeinen Formel R⁴R⁵NH, in der R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl und R⁵ C₆- bis C₃₀-Alkyl, C₆- bis C₃₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bezeichnet, oder Alkoholen der allgemeinen Formel R⁶-O-(C_mH_{2m}O)_p-(C_nH_{2n}O)_q-H, in der R⁶ für C₁- bis C₃₀-Alkyl, C₂- bis C₃₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder für den Fall p+q > 0 für Wasserstoff steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl

17

von 0 bis 50 bezeichnen, oder Mischungen aus derartigen Aminen und Alkoholen

zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellern.

- 5 2. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach Anspruch 1, bei deren Herstellung als Komponente A ein Homopolymerisat aus einem monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid mit 4 bis 10 C-Atomen (a) eingesetzt wurde, zum Fetten und Füllen von
10 Leder und Pelzfellern.
- 15 3. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach Anspruch 1, bei deren Herstellung als Komponente A ein Copolymerisat aus
 (a) 30 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Di-carbonsäureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und
 (b) 1 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten I
20 eingesetzt wurde, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelz-fellen.
- 25 4. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach Anspruch 1, bei deren Herstellung als Komponente A ein Copolymerisat aus
 (a) 30 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Di-carbonsäureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und
 (c) 1 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinyllester von C₁- bis
30 C₈-Carbonsäuren
 eingesetzt wurde, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelz-fellen.
- 35 5. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach Anspruch 1, bei deren Herstellung als Komponente A ein Copolymerisat aus
 (a) 50 bis 99 mol-% eines monoethylenisch ungesättigten Di-carbonsäureanhydrids mit 4 bis 10 C-Atomen und
40 (d) 1 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C₂- bis C₆-Olefine
 eingesetzt wurde, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelz-fellen.

45

18

6. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei deren Herstellung als Monomer (a) für das Polymerisat A Maleinsäureanhydrid eingesetzt wurde, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.
- 5
7. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei deren Herstellung als Komponente B Amine eingesetzt wurden, bei denen der Rest R⁴ Wasserstoff und der Rest R⁵ C₁₀- bis C₂₂-Alkyl oder C₁₀- bis C₂₂-Alkenyl bezeichnet, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.
- 10
8. Verwendung von Umsetzungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei deren Herstellung als Komponente B Alkohole eingesetzt wurden, bei denen der Rest R⁶ für C₁- bis C₂₂-Alkyl oder C₁₀- bis C₂₂-Alkenyl steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 0 bis 35 bezeichnen, zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen.
- 15
9. Verfahren zum Fetten und Füllen von Leder und Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu Umsetzungsprodukte gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 verwendet.
- 20
10. Lederbehandlungsmittel, enthaltend Umsetzungsprodukte von
- 25
- A) Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von
- (a) 30 bis 100 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen,
- 30
- (b) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten der allgemeinen Formel I
- 35
- 40
-
- in der R¹, R² und R³ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet,
- 45
- (c) 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C₁- bis C₉-Carbonsäuren,

19

(d) 0 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C₂- bis C₆-Olefine und

5 (e) 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter C₃- bis C₅-Carbonsäuren,

wobei der Monomerenmischung aus (a) bis (e) noch bis zu 10 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer zugesetzt werden können, mit

10

B) Aminen der allgemeinen Formel R⁴R⁵NH, in der R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl und R⁵ C₆- bis C₃₀-Alkyl, C₆- bis C₃₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bezeichnet, oder Alkoholen der allgemeinen Formel R⁶-O-(C_mH_{2m}O)_p-(C_nH_{2n}O)_q-H, in der R⁶ für C₁- bis C₃₀-Alkyl, C₂- bis C₃₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder für den Fall p+q > 0 für Wasserstoff steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 0 bis 50 bezeichnen, oder Mischungen aus derartigen Aminen und Alkoholen.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5 C14C9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE, A, 2629748 (ZSCHIMMER & SCHWARZ CHEMISCHE FABRIKEN) 15 December 1977 see claim 1	1,5
A	US, A, 2452536 (KIRK, J. S.) 2 November 1948 see claims 1,2,4	1,3
A	EP, A, 0418661 (BASF) 27 March 1991 see claims 1,4	1,4,7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 1993 (17.05.93)

Date of mailing of the international search report

9 June 1993 (09.06.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No. .

Authorized officer

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300354
SA 70015

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

17/05/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-2629748	15-12-77	None		
US-A-2452536		None		
EP-A-0418661	27-03-91	DE-A- 3931039 AU-B- 628646 AU-A- 6252790 CA-A- 2024759 JP-A- 3207800 US-A- 5124181	28-03-91 17-09-92 21-03-91 17-03-91 11-09-91 23-06-92	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/00354

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (Bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
Int.Kl. 5 C14C9/00

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestpräfistoff⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C14C

Recherchierte nicht zum Mindestpräfistoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	DE,A,2 629 748 (ZSCHIMMER & SCHWARZ CHEMISCHE FABRIKEN) 15. Dezember 1977 siehe Anspruch 1 ---	1,5
A	US,A,2 452 536 (KIRK, J. S.) 2. November 1948 siehe Ansprüche 1,2,4 ---	1,3
A	EP,A,0 418 661 (BASF) 27. März 1991 siehe Ansprüche 1,4 -----	1,4,7

¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- ^{"A"} Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- ^{"E"} älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- ^{"L"} Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- ^{"O"} Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- ^{"P"} Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- ^{"T"} Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- ^{"X"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- ^{"Y"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- ^{"&"} Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. MAI 1993

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09.06.93

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

BEYSS E.

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

**EP 9300354
SA 70015**

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17/05/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2629748	15-12-77	Keine	
US-A-2452536		Keine	
EP-A-0418661	27-03-91	DE-A- 3931039 AU-B- 628646 AU-A- 6252790 CA-A- 2024759 JP-A- 3207800 US-A- 5124181	28-03-91 17-09-92 21-03-91 17-03-91 11-09-91 23-06-92

THIS PAGE BLANK (USPTO)